

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-094747

(43)Date of publication of application : 26.03.1992

---

(51)Int.Cl. B02C 17/00

C04B 35/00

C04B 35/56

---

(21)Application number : 02-210977 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 08.08.1990 (72)Inventor : AMINO TOSHIKAZU

---

## (54) MANUFACTURE OF CERAMIC FINE PARTICLE

(57)Abstract:

PURPOSE: To surely pulverize a ceramic powder raw material and to obtain fine particles by enclosing the ceramic powder and a highly volatile polar compound into hermetically closed pulverizing vessel and executing dry pulverization by using the pulverizing medium.

CONSTITUTION: The ceramic powder and the highly volatile polar substance are enclosed into the hermetically closed pulverization vessel housing the pulverizing medium and executing dry pulverization by using the pulverizing medium. As the highly volatile polar compound, an alcohol such as methanol, ethanol, isopropyl alcohol or an ether such as dimethyl ether, diethyl ether is used. Addition of 0.001-10wt. part highly volatile polar substance per 100wt. part

ceramic powder is preferable. By this means, the ceramic powder is surely pulverized into fine particles.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's  
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of  
rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫公開特許公報(A) 平4-94747

⑬Int.Cl.<sup>5</sup>B 02 C 17/00  
C 04 B 35/00  
35/56

識別記号

1 0 1

序内整理番号

C 9042-4D  
A 8924-4G  
P 8821-4G

⑭公開 平成4年(1992)3月26日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑮発明の名称 セラミックス微粒子の製造方法

⑯特 願 平2-210977

⑰出 願 平2(1990)8月8日

⑱発明者 綱野俊和 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1の1 イビデン株式会社大垣  
北工場内

⑲出願人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

⑳代理人 弁理士 恩田博宣 外1名

## 明細書

## 1. 発明の名称

セラミックス微粒子の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1 粉碎媒体を収容した密閉可能な粉碎容器に、セラミックス粉末と揮発性の高い極性物質とを封入し、前記粉碎媒体を用いて乾式粉碎することにより、該セラミックス粉末を微粒子化することを特徴とするセラミックス微粒子の製造方法。

2 前記揮発性の高い極性物質は、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、アセトン、メチルエチルケトン、ギ酸、アセトアルデヒド、四塩化炭素、クロロホルム、ニトロメタン、シラン系カップリング剤から選択されるいづれか少なくとも一種であることを特徴とする請求項1に記載のセラミックス微粒子の製造方法。

3 前記セラミックス粉末100重量部に対し、前記揮発性の高い極性物質を0.001~10重

量部添加することを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックス微粒子の製造方法。

4 前記セラミックスは炭化珪素であることを特徴とする請求項1乃至3のいづれか一項に記載のセラミックス微粒子の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## [産業上の利用分野]

本発明はセラミックス微粒子の製造方法に関する。

## [従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

昨今、炭化珪素等のセラミックス焼結体の焼結用原料として、焼結後の機械的強度等に優れた特性を示すことから、サブミクロン単位の平均粒径を有するセラミックス微粒子が注目されている。従来、このようなセラミックス微粒子の製造方法には、直接合成法と、予め合成されたセラミックス粗粒子を粉碎する粉碎法とがある。

ここで、炭化珪素の直接合成法としては、例えば、ハロゲン化珪素と炭化水素とを出発原料とし、両者の反応生成物を気相中で熱分解することによ

り、極微粒の炭化珪素を生成する気相熱分解合成法が知られている。しかしながら、この方法は出発原料が高価なために未だ研究段階に止まっており、一般には、炭化珪素の粗粒子を湿式粉碎によって微粒子化することにより、炭化珪素微粒子を工業的に製造している。

粉碎法においては、一般に、二酸化珪素と炭素とを出発原料として電気炉にて還元反応により生産される炭化珪素粗粒子又はそれらの凝集体が被粉碎原料とされる。従来の湿式粉碎法においては、この原料炭化珪素を粉碎媒体としての鉄製ボール及び分散溶媒としての水と共に密閉可能な鉄製容器に封入し、この容器を回転乃至振動させることにより、粉碎媒体の衝撃や磨碎によって原料炭化珪素をサブミクロン単位にまで微粒子化している。ところが、この湿式粉碎法では、粉碎混合物中に粉碎媒体等に由来する鉄の磨耗粉が多量に混入するという問題があり、その鉄分を除去するために塩酸等を使用して粉碎混合物を繰り返し洗浄したり、磁気分離をしなければならなかった。

3

ることなく、原料セラミックス粉末を確実に粉碎して微粒子化することが可能なセラミックス微粒子の製造方法を提供することにある。

#### [課題を解決するための手段及び作用]

上記課題を解決するために本発明は、粉碎媒体を収容した密閉可能な粉碎容器にセラミックス粉末と揮発性の高い極性物質とを封入し、前記粉碎媒体を用いて乾式粉碎することにより、該セラミックス粉末を微粒子化している。

この方法によれば、粉碎工程において不純物が混入されることなく、セラミックス粉末が確実に極微粒の状態にまで粉碎される。

これは、粉碎容器内に蒸気として充満した極性物質が、各セラミックス粒子の表面の極性基等と結びついて粒子表面を改質し、セラミックス粒子が相互に凝集しようとする性質を弱めるためと考えられる。それ故、粉碎媒体の表面や粉碎容器の内壁面にはセラミックス粉末が付着して薄膜が形成されるものの、更にその薄膜上にセラミックス粉末が付着して膜厚な粉体層が形成されることが

一方、分散溶媒を使用することなく、粉碎媒体のみによって原料炭化珪素を粉碎する回分式又は連続式の乾式粉碎法が知られている。乾式粉碎法は、粉碎物中に粉碎媒体等の磨耗粉がほとんど混入しないことが特徴となっているが、回分式の乾式粉碎法では粉碎媒体の表面に炭化珪素粉末が付着し、これがクッションとなって粉碎媒体が衝突する衝撃が弱められ、被粉碎原料の粉碎ができないくなるという問題があった。

また、連続式の乾式粉碎装置においては、一般に分級機構が備えられ、この分級機のカットポイントによって粉碎限界が決定される。ところが、この種の分級機構に採用されている空気分級によっては、サブミクロン域での分級はほとんど不可能という現状にある。そのため、これら乾式粉碎法では、原料炭化珪素を数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$  程度に粉碎するのが限度で、サブミクロン単位の微粒子を製造することができなかった。

本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、その目的は、粉碎工程において不純物を混入させ

4

ない。従って、この乾式粉碎法によれば、従来の乾式粉碎法のように粉碎媒体が衝突する際の衝撃が弱められるということがなく、湿式粉碎に匹敵する効率でセラミックス粉末を粉碎し、これを微粒子化することができる。

特に、この方法は、従来は湿式粉碎法においてしか成し得なかったサブミクロン単位のセラミックス微粒子の製造を乾式粉碎法において達成している点で意義がある。

また、粉碎媒体の表面や粉碎容器の内壁面にはセラミックス粉末による薄膜が形成されているため、粉碎媒体が衝突してもそれによって直ちに粉碎媒体の表面や粉碎容器の内壁が削り取られることがない。従って、この方法によれば、粉碎媒体等に由来する不純物がセラミックス粉末中に混入され、該セラミックス粉末が汚染されるということがない。それ故、この方法は従来の湿式粉碎法に比較し、不純物除去、乾燥等の工程が不要となるため、経済性に優れている。

前記揮発性の高い極性物質としては、メタノー

ル、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ギ酸、アセトアルデヒド等のアルデヒド類、四塩化炭素、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素類、ニトロメタン等のニトロ化炭化水素類、シラン系カップリング剤等があげられ、これらから選択されるいずれか少なくとも一種を用いることが好ましい。

特に、入手が容易であることや、後の用途に悪影響を及ぼさないという点まで考慮すると、前記極性物質としては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが好適である。

前記セラミックス粉末 100 重量部に対し、前記揮発性の高い極性物質を 0.001 ~ 1.0 重量部添加することが好ましい。

この極性物質の添加量が 0.001 重量部未満では、極性物質添加の効果が発揮されず従来の乾式粉碎と何ら変わることろがない。一方、添加量

が 1.0 重量部を超えると、粉碎容器内において被粉碎物が粘土化し粉碎ができなくなる。尚、前記極性物質は 0.01 ~ 1 重量部の範囲が更に好ましい。

前記密閉可能な粉碎容器及びその容器に収容される粉碎媒体としては、ポットミル又は振動ミル等の周知のボールミルにおいて使用されている容器及び粉碎媒体を使用することができる。従って、それらの材質は鉄等の金属製であると、アルミナ ( $Al_2O_3$ ) 等のセラミックス製であるとを問わない。

本発明を適用可能なセラミックスとしては、炭化珪素、窒化珪素、アルミナ等があげられるが、特に粉碎法によって微粒子を工業的に製造している炭化珪素に適用することは好ましい。

以下に、本発明を具体化した実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 ~ 4 について説明する。尚、比表面積の測定は全て BET 法 (窒素吸着) によった。

#### [実施例 1 及び比較例 1 ~ 3]

実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 においては、原料炭

化珪素として、二酸化珪素と炭素とを反応させて得た粗生成  $\beta$  型炭化珪素を使用した。この粗生成品は遊離炭素の含有量が 0.3 %、二酸化珪素の含有量が 1.0 %、比表面積が 5.0 ~ 6.0  $m^2/g$  というものであり、ミクロン単位の粒子が結合した凝集構造を有している。

また、実施例 1 並びに比較例 1 及び 2 においては、解碎装置として転動式ポットミルを使用した。このポットミルは密閉可能な円筒状のポリエチレンポットを備えると共に、粉碎媒体として炭化珪素ボールを使用するものである。

#### (実施例 1)

前記ポリエチレンポットに、その内容積の半分程度を占めるように炭化珪素ボールを充填すると共に、前記原料炭化珪素 240 g と、エタノール 0.2 g (約 0.2 cc) とを充填し、下記条件にて乾式粉碎を行った。

#### < 粉碎条件 >

ポット： 直径 15 cm、長さ 19 cm

内容積 3 l

粉碎媒体：炭化珪素ボール (直径 20 mm)

使用量 1.5 l

回転速度：臨界回転速度の 70 %

この乾式粉碎における粉碎時間に対する炭化珪素粉末の比表面積の変化を第 1、2 図に示す。尚、ポット内から炭化珪素粉末をサンプリングするためポットの蓋を開放する毎に、ポットから放出したエタノールを補充するため、その都度エタノールを 0.2 cc ずつ添加した。また、この粉碎前後の粉碎媒体の重量減少量は 0.02 % 以下であった。

#### (比較例 1)

前記ポリエチレンポットに、その内容積の半分程度を占めるように炭化珪素ボールを充填すると共に、原料炭化珪素 240 g のみを充填し、前記

粉碎条件にて乾式粉碎を行った。その結果を第1, 2図に示す。尚、サンプリング時にも一切エタノールの添加は行わなかった。

(比較例2)

前記ポリエチレンポットに、その内容積の半分程度を占めるように炭化珪素ボールを充填すると共に、原料炭化珪素100gと分散溶媒としての水1.5lとを充填し、前記実施例1と同じ粉碎条件にて湿式粉碎を行った。その結果を第2図に示す。尚、この粉碎前後の粉碎媒体の重量減少量は4.3%であった。

(比較例3)

前記と同形式の転動式ポットミルを使用した。そして、密閉可能な円筒状の鉄製ポットに、その内容積の半分程度を占めるように粉碎媒体としての鉄ボールを充填すると共に、前記原料炭化珪素200gと分散溶媒としての水3.0lとを充填し、下記条件にて湿式粉碎を行った。

1 1

えず、粉碎能力が飽和状態に達している。この結果から明らかなように、少量のエタノールを併用することにより、乾式粉碎によっても原料炭化珪素をサブミクロン単位にまで粉碎することができる。

[実施例2及び比較例4]

実施例2及び比較例4においては、原料炭化珪素粉末として、市販の $\alpha$ 型炭化珪素粉末(不二見研磨材工業製商品名: G C # 8000)を使用した。この市販品は遊離炭素の含有量が0.3%、二酸化珪素の含有量が1.9%であり、比表面積が6.0~7.0  $m^2/g$ というものである。

また、解碎装置として、中央化工機株式会社製の振動ミルMB-I型を使用した。この振動ミルは密閉可能な円筒状のアルミナ製ポットを備えると共に、粉碎媒体としてアルミナボールを使用するものである。

(実施例2)

前記アルミナ製ポット内に、その内容積の8割程度を占めるようにアルミナボールを充填すると

<粉碎条件>

ポット: 直径25cm, 長さ25cm

内容積 10.0l

粉碎媒体: 鉄ボール(直径15mm)

使用量 5.0l

回転速度: 臨界回転速度の70%

その結果を第2図に示す。尚、この粉碎により、炭化珪素粉末100重量部に対し、22.8重量部の鉄が粉末内に混入した。

(考察)

第1, 2図に示すように、ポット内にエタノールを添加した実施例1は時間の経過と共に粉碎物の比表面積が増大し、50時間経過時には約1.8  $m^2/g$ に達している。この比表面積を有する炭化珪素の平均粒径は、粒子を球と仮定するとおよそ0.1  $\mu m$ である。これに対し、同じ乾式粉碎であってもエタノールを添加していない比較例1は、60時間を経過しても比表面積が1.0  $m^2/g$ を超

1 2

共に、前記原料炭化珪素400gを充填し、下記条件にて乾式粉碎を行った。尚、粉碎開始から1時間、4時間、8時間経過時に内容物のサンプリングを行うと共に、1時間経過時及び8時間経過時にそれぞれエタノールを2.0g(約2.5cc)ずつポット内に添加した。

<粉碎条件>

ポット: 直径20cm, 長さ20cm,

内容積 5l

粉碎媒体: アルミナボール(直径10mm)

使用量 4l

振動条件: 振動数 1200C.P.M 振幅 8.5mm

この乾式粉碎における粉碎時間に対する炭化珪素粉末の比表面積の変化を第3図に示す。また、粉碎物中におけるアルミナ含有量の経時変化を第4図に示す。

(比較例4)

前記アルミナ製ポットに、その内容積の8割程

度を占めるようにアルミナボールを充填すると共に、原料炭化珪素 400 g と、分散溶媒としての水 0.5 l とを充填し、前記実施例 2 と同じ粉碎条件にて湿式粉碎を行った。その結果を第 3, 4 図に示す。

(考察)

第 3 図からわかるように、実施例 2 の乾式粉碎法によれば、比較例 4 に示す従来の湿式粉碎法と同程度の粉碎能力を發揮し、粉碎開始から 10 時間後には、粉碎物の比表面積は 15 m<sup>2</sup>/g という値に達している。

また、実施例 2 においては、粉碎開始から 1 時間経過時と 8 時間経過時にそれぞれエタノールを添加しているが、添加してから次にサンプリングするまでの間における比表面積の増大傾向が顕著に大きくなっている。この事実から、ポット内にエタノール蒸気が充満した状況において、乾式粉碎の効率が高められるものと推測される。

更に、第 4 図からわかるように、比較例 4 に示す従来の湿式粉碎法では、時間の経過と共に粉碎

物中におけるアルミナの含有量が増大している。これに対し、実施例 2 の乾式粉碎法では、粉碎開始時から粉碎物中におけるアルミナの含有量がほとんど変化していない。これらの結果から、実施例 2 の乾式粉碎法によれば、粉碎媒体等に由来する不純物を多量に混入させることなく、原料炭化珪素をサブミクロン単位にまで微粒子化することができる。

[発明の効果]

以上詳述したように本発明によれば、粉碎工程において不純物を混入させることなく、原料セラミックス粉末を確実に粉碎して微粒子化することができるという優れた効果を奏する。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は実施例 1 及び比較例 1 における粉碎時間と粒子の比表面積との関係を示すグラフ、

第 2 図は実施例 1 及び比較例 1 ~ 3 における粉碎時間と粒子の比表面積との関係を示すグラフ、

第 3 図は実施例 2 及び比較例 4 における粉碎時間と粒子の比表面積との関係を示すグラフ、

15

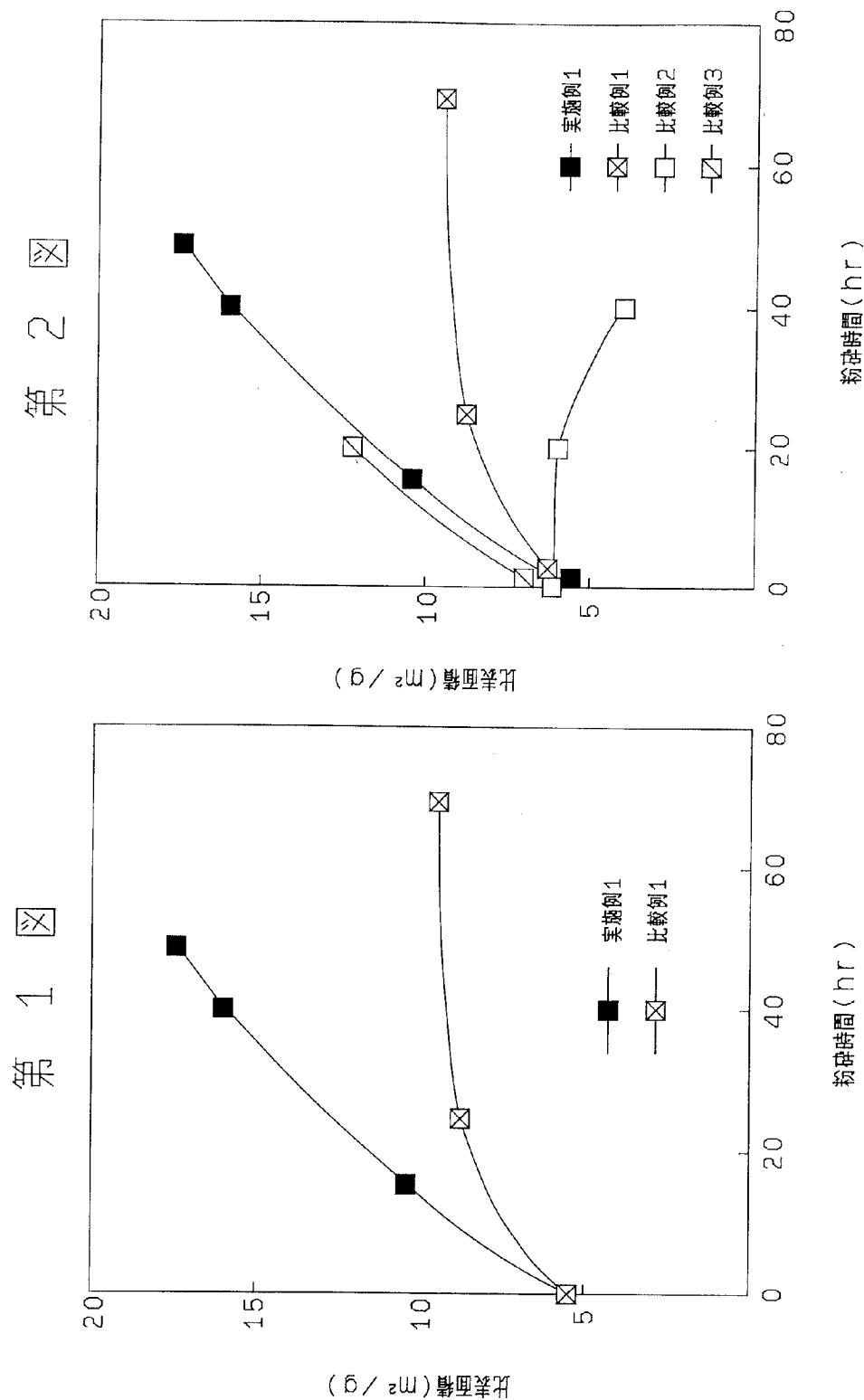
第 4 図は実施例 2 及び比較例 4 における粉碎時間とアルミナ含有量との関係を示すグラフである。

特許出願人 イビデン株式会社

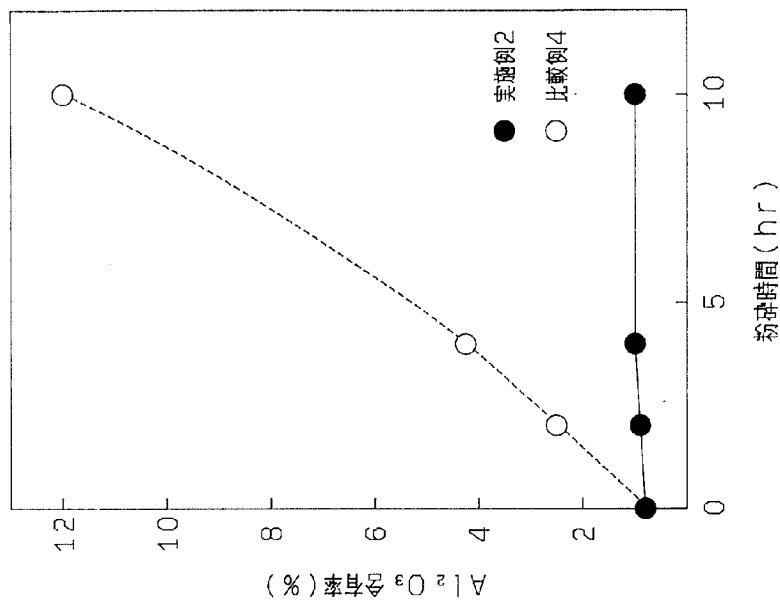
代理 人 弁理士 恩田博宣 (ほか 1 名)

16

17



第4図



第3図

